

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/039523 A1

- (51) 国際特許分類: B22F 9/20 (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013879
- (22) 国際出願日: 2003年10月29日 (29.10.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-319848 2002年11月1日 (01.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キャボットスーパーメタル株式会社 (CABOT SUPERMETALS K.K.) [JP/JP]; 〒105-0002 東京都港区愛宕1-3-4 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 和哉 (MAEDA, Kazuya) [JP/JP]; 〒969-3431 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地111 キャボットスーパーメタル株式会社内 Fukushima (JP). 武田 周一 (TAKEDA, Syuichi) [JP/JP]; 〒969-3431 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地111 キャボットスーパーメタル株式会社内 Fukushima (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING METAL POWDER AND METHOD FOR EVALUATING RAW MATERIAL OR DILUTING SALT FOR USE THEREIN

(54) 発明の名称: 金属粉末の製造方法およびこれに使用する原料または希釈塩の評価方法

(57) Abstract: A method for preparing a tantalum or niobium powder wherein a metal salt containing tantalum or niobium is reduced in a diluting salt, to thereby form tantalum or niobium, which comprises using a metal salt containing tantalum or niobium and a diluting salt exhibiting a water content in total of 0.2 mass % or less, as determined by a method comprising measuring the amount of the water generated by heating the metal salt and the diluting salt to 600°C by the Karl Fisher's method. The tantalum or niobium powder prepared by the above method is suppressed with respect to the elution and incorporation of impurities derived from a reaction vessel, such as Fe, Ni, Cr and Mo within such a range of amount that does not have an adverse effect on the characteristics of the resultant tantalum or niobium.

(57) 要約: 反応容器に由来するFe、Ni、Cr、Mo等の不純物の溶出・混入を、タンタルまたはニオブの特性に影響を与えない範囲に抑えた、タンタルまたはニオブ粉末の製造方法を提供する。本発明の金属粉末の製造方法は、タンタルまたはニオブを含有する金属塩を希釈塩中で還元して、タンタルまたはニオブを生成させる方法において、前記金属塩と前記希釈塩は、その合計水分含有率が、該金属塩と該希釈塩とを600°Cに加熱して発生した水の量からカールフィッシャー法で求めた場合、0.2質量%以下である。

明 細 書

金属粉末の製造方法およびこれに使用する原料または希釈塩の評価方法

技術分野

- 5 本発明は、電解コンデンサの陽極体等に用いるタンタルまたはニオブの粉末の製造に関するもので、それらの粉末に混入する不純物を最低限に抑えたタンタルまたはニオブ粉末の製造方法およびこれに使用する原料または希釈塩の評価方法に関するものである。

10 背景技術

近年、電子集積回路は、より低電圧での駆動、高周波化、低ノイズ化が求められている。コンデンサにも、低ESR、高容量といった優れた特性の要求が高まっている。

- 15 上記コンデンサとしては、アルミニウム電解コンデンサが主流である。しかし、低ESR、高容量等の優れた特性から、タンタル、ニオブをコンデンサの陽極体として用いるタンタル、ニオブコンデンサがその代替品として注目されており、それら金属粉末の製造技術が開発のターゲットになっている。

- 20 現在行われているタンタルおよびニオブ粉末の製造方法は、フッ化タンタルカリウム、フッ化ニオブカリウム等のタンタルまたはニオブを含有する金属塩を希釈塩中でナトリウム、カリウム等を用いて700℃以上の高温で還元する方法が一般的である。そして、この還元反応は、通常、ニッケル合金製やステンレス製の反応容器内で行われている。

- 25 ところが、この際、原料であるタンタルまたはニオブを含有する金属塩や希釈塩に水分が含まれていると、これらの水分と反応容器とが反応してしまう。反応容器に由来するFe、Ni、Cr、Mo等の不純物が、得られたタンタルまたはニオブに混入する。これら不純物が混入したタンタルまたはニオブを陽極体原料に使用した場合、コンデンサの性能を低下させてしまうという問題がある。そのため、これら原料や希釈塩は乾燥されてから使用されていた。そして、これら原料や希釈塩が十分に乾燥されているかどうかは、塩化カリウムにおいてはJIS

— 8 1 2 1 による乾燥減量、フッ化カリウムにおいては J I S — 8 8 1 5 の強熱減量、金属塩については J I S — 0 0 6 8 — 5 による乾燥減量に準拠して判断するのが一般的である。

塩化カリウムの乾燥減量は試料 2. 0 g (0. 1 m g の桁まではかる) を用い、
5 1 1 0 °C で 2 時間乾燥し、減量 2 m g 以下であるか否かを測定する。フッ化カリウムの強熱減量は試料 1. 0 g (0. 1 m g の桁まではかる) を白金るつぽにはかりとり、5 0 0 °C で 1 時間乾燥し、減量 1 0 m g 以下であるか否かを測定する。金属塩については、試料を約 1 0 5 °C で恒量になるまで加熱乾燥し、乾燥後の減量を量り、その量を水分とする。

10 なお、本発明に関連する先行技術文献は見あたらなかった。

発明の開示

しかしながら、これらの測定に基づく水分量が非常に少ない原料および希釈塩を使用しても、不純物を多く含むタンタル、ニオブ粉末が得られる場合があつ
15 た。

よって、本発明の目的は、原料や希釈塩に含まれる水分と反応容器とが反応することによる、タンタルまたはニオブへの不純物の混入を最低限に抑え、コンデンサ陽極体として優れた特性を有するタンタルまたはニオブ粉末を安定に製造する方法と、原料または希釈塩が、タンタルおよびニオブの製造に適しているかどうかを評価する方法を提供すると共に、不純物の混入を抑えるための条件を提供することにある。

本発明の金属粉末の製造方法は、タンタルまたはニオブを含有する金属塩を希釈塩中で還元して、タンタルまたはニオブを生成させる方法において、前記金属塩と前記希釈塩は、その合計水分含有率が、金属塩と希釈塩とを 6 0 0 °C に加熱
25 して発生した水の量からカールフィッシャー法で求めた場合、0. 2 質量% 以下である方法である。

また、上記希釈塩は、フッ化カリウム又はそれを含む混合物であり、フッ化カリウム単独の水分含有率が、前記カールフィッシャー法で求めた場合、0. 1 5 質量% 以下であることが望ましい。

また、上記希釈塩は、塩化カリウム又はそれを含む混合物であり、塩化カリウム単独の水分含有率が、前記カールフィッシャー法で求めた場合、0.05質量%以下であることが望ましい。

5 また、上記金属塩はフッ化タンタルカリウムであり、その水分含有率が上記カールフィッシャー法で求めた場合、0.1質量%以下であることが望ましい。

また、上記金属塩はフッ化ニオブカリウムであり、その水分含有率が、上記カールフィッシャー法で求めた場合、0.1質量%以下であることが望ましい。

本発明の製造方法で製造された金属粉末は、電解コンデンサ陽極体に好適に用いられる。

10 本発明の金属塩の評価方法は、タンタルまたはニオブの製造に用いるタンタルまたはニオブを含有する金属塩を評価する方法であって、その金属塩を600℃以上に加熱して発生した水の量から、金属塩の水分含有率を求めることを特徴とする。

15 本発明の希釈塩の評価方法は、タンタルまたはニオブの製造に用いる希釈塩を評価する方法であって、希釈塩を600℃以上に加熱して発生した水の量から、希釈塩の水分含有率を求めることを特徴とする。

以下、本発明を詳しく説明する。

20 本発明は、タンタルまたはニオブを含有する金属塩を希釈塩中で、還元剤を用いて約700℃以上の高温で還元して、タンタルまたはニオブ粉末を生成する方法において、原料となる金属塩および希釈塩を600℃以上の温度で加熱し発生した水の量から水分含有率を求め、それらがタンタルまたはニオブ粉末の製造に使用するのに、適しているかどうかを予め評価することによって、金属塩や希釈塩に含まれる水分と反応容器との反応で生じる不純物の混入を最低限に抑え、純度25の高い金属粉末を安定に製造しうる金属塩および希釈塩を確実に提供することを可能にした。

本発明の金属塩及び希釈塩の評価方法は、それらを600℃以上に加熱し発生した水の量から、金属塩および希釈塩の水分含有量を求めることである。

金属塩および希釈塩を加熱すると、まず、約250℃までの温度範囲で金属塩

および希釈塩の表面に吸着している吸着水分が脱離して気化する。そして、更に加熱を続けて約500℃になると、金属塩や希釈塩の結晶内に、何らかの形で取り込まれた結晶水が脱離して気化しはじめ、600℃未満の温度でこれら結晶水の脱離が終了する。すなわち、金属塩および希釈塩は、600℃以上に加熱されることによって、吸着水だけでなく、結晶内に取り込まれた結晶水も気化させることができる。

従って、金属塩および希釈塩のより正確な水分含有率を求め、金属粉末の製造に使用する金属塩および希釈塩に適しているかどうかを評価するためには、金属塩および希釈塩を600℃以上に加熱して発生した水の量から、水分含有率を求める必要がある。また、より好ましくは、600℃からそれぞれの融点までの範囲で金属塩および希釈塩を加熱して発生した水の量から、それらの水分含有率を求め、金属粉末の製造に適しているかどうかを評価する。

これは、以下の理由による。

金属塩および希釈塩を加熱する温度が600℃未満では、結晶水の脱離が不十分となり、正確な水分含有率が求められない。金属塩および希釈塩を加熱する温度が融点以上になると、測定装置機材との反応が生じる危険性が増加し、測定結果にばらつきが生じ、正確な水分含有率が求められない。

金属塩および希釈塩の測定方法の一例としては、JIS-K0068（化学製品の水分測定方法）の4.5による方法がある。

まず、サンプル重量1から3gを精秤した後、カールフィッシャー法水分測定器に直結した気化器にセットする。気化器温度を600℃以上から融点未満にコントロールして水蒸気を発生させ、アルコール等に吸収させる。その後、この水分をカールフィッシャー試薬を用いて滴定する。

このようにして、カールフィッシャー法等の簡単な方法で600℃以上の加熱で発生した水の量から水分含有率を求め、金属粉末の製造に適しているか評価することができる。

従来技術において、金属塩や希釈塩を250℃以下の温度で加熱してから、これらを金属粉末の製造に使用していた。しかし、250℃以下の加熱では結晶水は脱離せず、また250℃以下の加熱で発生した水の量からでは、それらの水分

含有率を正確に把握することもできない。実際に金属粉末を製造して、金属粉末の水分含有に起因する不純物を分析するまでは、得られた金属粉末がどのくらいの不純物を含有しているか、電解コンデンサ陽極体の原料に適しているかどうかの判断ができなかった。

5 しかしながら、本願のような評価方法によれば、金属塩や希釈塩を600℃以上に加熱して発生した水の量から、カールフィッシャー法などの簡単な方法で測定するだけで、それらの水分含有率を正確に把握できる。これにより、電解コンデンサ陽極体の原料に適した金属粉末が得られるかどうかを判断することができる。

10 また仮に、その水分含有率が高くても、再晶出させることによって低水分化をはかることが可能なため、電解コンデンサの陽極体に適した高純度の金属粉末を安定に製造しうる金属塩および希釈塩を確実に提供することができる。

本発明の金属粉末の製造方法は、前記評価方法によって、金属粉末の製造に適していると判断された金属塩および希釈塩を用いて、タンタルまたはニオブ粉末
15 を生成させる方法である。

タンタルまたはニオブを含有する金属塩としては、特に制限はなく、フッ化カリウム塩、ハロゲン化物等を例示できる。

フッ化カリウム塩としては、フッ化タンタルカリウム、フッ化ニオブカリウム等が挙げられる。また、ハロゲン化物としては、五塩化タンタル、低級塩化タンタル、五塩化ニオブ、低級塩化ニオブやヨウ化物、臭化物等が挙げられる。また、特にニオブを含有する金属塩としては、フッ化ニオブカリウム等のフッ化ニ
20 オブ塩が挙げられる。

これらタンタルまたはニオブを含有する金属塩の中で、特にフッ化タンタルカリウム、フッ化ニオブカリウムが、化学的に安定で、吸湿性が少ないため好適に
25 用いられる。

上記還元反応に用いる希釈塩としては、塩化カリウム、フッ化カリウム、塩化ナトリウム、フッ化ナトリウム等が挙げられる。これらを単独で使用しても、2種類以上を混合して使用してもよい。これら希釈塩の中でも、塩化カリウム若しくはフッ化カリウム、又はこれらの混合物を使用すると、高品質のものが手に入り

やすいため好ましい。

還元反応に用いる還元剤としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属、及びアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水素化物、すなわち水素化マグネシウム、水素化カルシウムや

5 水素含有ガス等の還元性の気体が挙げられる。

次に、金属粉末を製造する具体的な方法を、タンタル粉末の製造方法の例を挙げて説明する。

まず、ニッケル合金、ステンレスなどからなる反応容器を130℃程度で乾燥した後、これに希釈塩として塩化カリウム、フッ化カリウム等の混合塩を投入す

10 る。ついで、反応容器に原料の金属塩であるフッ化タンタルカリウムを投入し、反応容器に蓋をした後、反応容器内をアルゴンなどの不活性ガスで十分に置換する。その後、これを攪拌しながら800から900℃まで加熱して熔融させた後、還元剤であるナトリウムを先に投入したフッ化タンタルカリウムの還元に必要な量論の量程度、添加して下記式(1)の還元反応を行う。

15



ここで、本発明においては、金属塩及び希釈塩は、600℃に加熱して発生した水の量から水分含有率をカールフィッシャー法で求めた場合、合計水分含有率

20 が0.2質量%以下である金属塩および希釈塩を使用して金属粉末を製造する。

なお、カールフィッシャー法とは、水の定量用試薬であるカールフィッシャー試薬を使用して、水の量を求める方法であり、カールフィッシャー試薬とは、ヨウ素と二酸化硫黄とピリジンとを、 $\text{I}_2 : \text{SO}_2 : \text{ピリジン} = 1 : 3 : 10$ (モル比) となるように混合した試薬である。この試薬中の I_2 1モルと H_2O

25 1モルとが反応することを利用して、水を溶解させたアルコールなどの被検溶液をカールフィッシャー試薬で滴定することより、被検溶液中の水の量を精度よく求めることができる。

滴定の終点の確認は、視覚法のほかに異種金属電位差滴定法、定電圧分極電流

滴定法等の方法により行うことができる。

合計水分含有率の具体的な測定方法としては、1 から 3 g 程度の試料を秤量し、ブローボックス内にある気化器に試料をセットする。

- 5 まず、サンプリング段階で、付着した水分を 100 から 150℃ に加熱し気化させる。その水分量をカールフィッシャー水分気化法で測定し、その後、600℃ 以上に試料を加熱し、そこで発生した水分量を同様に、カールフィッシャー水分気化法で測定する。この測定法により、還元反応工程に持ち込まれる水分量を正確に把握することができる。

- 10 金属塩や希釈塩の結晶中に取り込まれた結晶水が脱離する高温条件下において、それらの合計水分含有率が 0.2 質量% 以下のとき、希釈塩中で金属塩を還元しても、希釈塩および金属塩から発生する水の量が少ない。その結果、この水と、還元反応に使用する反応容器とが反応することにより生成する Fe、Ni、Cr、Mo 等の不純物量を少なく抑えることができ、これら不純物のタンタルまたはニオブ粉末への混入を 20 ppm 以下まで低減することができる。

- 15 また、このように不純物の混入が少ないタンタル粉末やニオブ粉末を陽極体原料に使用することによって、漏れ電流が少なく、耐圧が高い優れたコンデンサを製造することができる。

- 一方、上記の評価方法で求めた合計水分含有率が、0.2 質量% を超えた金属塩および希釈塩を使用してタンタル粉末やニオブ粉末を製造すると、還元反応中に金属塩および希釈塩から発生する水の量が多く、生成するタンタルやニオブの粉末に Fe、Ni、Cr、Mo 等の不純物が多く混入してしまう。

これら不純物を多く含むタンタル粉末やニオブ粉末を陽極体に使用すると、コンデンサの漏れ電流が多く、耐圧特性が低下してしまうので、得られたタンタルやニオブ粉末は、コンデンサの陽極体原料として適さない。

- 25 本発明のより好ましい具体例としては、希釈塩として、600℃ に加熱して発生した水の量から、カールフィッシャー法で求めた水分含有率が、0.15 質量% 以下であるフッ化カリウム、又はそれを含む混合物を使用する方法が挙げられる。

また、希釈塩が塩化カリウム、又はそれを含む混合物であり、塩化カリウムの

水分含有率が、600℃に加熱して発生した水の量から、カールフィッシャー法で求めた場合、0.05質量%以下であることが望ましい。

また本発明において、タンタル粉末を製造するときは、金属塩としてフッ化タンタルカリウムを用い、その水分含有率が、600℃に加熱して発生した水の量から、カールフィッシャー法で求めた場合、0.1質量%以下であることが好ましい。

また、ニオブ粉末を製造するときは、金属塩がフッ化ニオブカリウムで、その水分含有率が、600℃に加熱して発生した水の量から、カールフィッシャー法で求めた場合、0.1質量%以下であることが好ましい。特に、希釈塩および金属塩として、このようなものを使用すると、不純物の混入が少ない陽極体原料が得られ、電気特性に優れたコンデンサとすることができる。

なお、還元反応の具体的な形態としては、上記で説明した方法の他に、原料の金属塩と還元剤とを少量ずつ小分けにして反応させることを繰り返し、還元反応を終了させる方法でもよい。または、還元剤として水素含有ガス等の還元性の気体を反応容器内に導入する方法でもよい。

還元反応が終了した後、内容物を冷却する。得られた集塊を水、弱酸性水溶液等で繰り返し洗浄して希釈塩を除去し、金属粉末を得る。この場合、必要に応じて、遠心分離、濾過等の分離操作を組み合わせても、フッ酸と過酸化水素が溶解している溶液等で粒子を洗浄し、精製してもよい。

上記方法によって得られたタンタルまたはニオブの金属粉末に、熱凝集、脱酸素、徐酸化安定化処理等の前処理を行う。その後、この金属粉末を成形、焼結して多孔質焼結体を製造する。以下、その具体的な方法を述べる。

熱凝集は、金属粉末を真空中で加熱して凝集させて、粉末中に存在する極微細な粒子を比較的粒径の大きな2次粒子とするため行う。比較的大きな2次粒子を成形、焼結して得られた多孔質焼結体は、極微細な粒子から得られた多孔質焼結体よりも大きな空孔を有する。この空孔により、電解コンデンサ陽極体として使用する場合に、電解質溶液が多孔質焼結体の内部まで浸透し、高容量化をはかることができる。また、真空中で加熱することによって、希釈塩由来のナトリウム、マグネシウム等の不純物を除去することができる。

熱凝集は、通常、金属粉末を真空中1000から1600℃で、0.5から2時間加熱して行う。熱凝集の前には、金属粉末に振動を与えながら、粉体全体が均一に濡れる量の水を添加する予備凝集を行うこともできる。また、金属に対して10から300ppm程度のリン、ホウ素等を予め添加しておくことによつて、一次粒子の融合成長を抑え、高表面積を維持しながら熱凝集させることができる。

ついで、熱凝集で得られたケーキ状の粉体を、大気中または不活性ガス中で解砕する。これにマグネシウム等の還元剤を加え、粒子中の酸素と還元剤を反応させ、脱酸素を行う。脱酸素はアルゴン等の不活性ガス雰囲気中で、還元剤の融点以上の温度で1から6時間行う。

そして、その後の冷却中に、アルゴンガスに空気を導入して金属粉末の徐酸化安定化処理を行った後、粉末中に残留しているマグネシウム、酸化マグネシウム等の還元剤由来の物質を酸洗浄して除去する。

このようにして熱凝集、脱酸素、徐酸化安定化処理を行った金属粉末に、バインダーとして3から5重量%程度のショウノウ($C_{10}H_{16}O$)等を加えて、プレス成形する。この成形体を1100から1800℃で0.3から1時間程度加熱して焼結し、多孔質焼結体を製造する。なお、焼結温度は、金属の種類や粉末の表面積に応じて適宜設定できる。

この多孔質焼結体を電解コンデンサ陽極体として使用する場合には、金属粉末をプレス成形する前に、この粉末中にリード線を埋め込んでプレス成形し、焼結して、リード線を一体化させる。そして、これを例えば温度30から90℃、濃度0.1質量%程度のリン酸、硝酸等の電解溶液中で、40から80mA/gの電流密度で所定電圧まで昇圧して1から3時間処理し、化成酸化を行って、電解コンデンサ用陽極体に使用する。更に具体的には、公知の方法で二酸化マンガン、酸化鉛や導電性高分子等の固体電解質層、グラファイト層、銀ペースト層を多孔質焼結体上に順次形成し、ついでその上に陰極端子をハンダ付けなどで接続した後、樹脂外被を形成して、電解コンデンサ陽極体として使用する。

このようにして製造された電解コンデンサ陽極体は、漏れ電流が少なく、耐圧が高いといった非常に優れた特性を有する。

実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

5 (実施例 1)

ニッケル合金製の反応容器を 130℃において乾燥した後、希釈塩として、水分含有率が、0.15質量%のフッ化カリウムと0.03質量%の塩化カリウムを重量比1:1になるように反応容器に充填した。この反応容器に、原料の金属塩として、水分含有率が0.2質量%のフッ化ニオブカリウムを投入し蓋を閉じて、十分にアルゴンガスで置換した。これを800℃に昇温して溶融した後、ナトリウムをフッ化ニオブカリウムが還元されるのに必要な化学量より1質量%過剰になるように添加して、フッ化ニオブカリウムの還元を行った。これを冷却した後、蓋を開いて生成物を水洗し、さらに混酸を用いて洗浄したところ表1に示すような不純物を含んだニオブ粉末が得られた。

15 なお、希釈塩および金属塩の水分含有率の測定は、次のようにして行った。1から3g程度の試料を秤量し、ブローボックス内にある気化器に試料をセットした。まず、サンプリング段階で付着した水分を100から150℃に加熱し気化させた。その水分量をカールフィッシャー水分気化法で測定し、その後、600℃以上に試料を加熱し、そこで発生した水分量を同様に、カールフィッシャー水分気化法にて測定した。

20 また、ニオブ粉末中の不純物含有量は、フッ酸溶液に試料を溶解させ、ICP質量分析法で測定した。測定方法は以下である。

試料をビーカーにはかりとって、フッ化水素酸8mlを加えた後、時計皿で覆い、硝酸2mlを少量づつ加えて、加熱分解した。放冷した後、時計皿の下面及びビーカーの内壁を水で洗浄し、時計皿を取り除いた。溶液を100mlの全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線まで薄めた。この溶液の一部をICP発光分光分析装置のアルゴンプラズマ中へ噴霧し、各定量元素ごとに得られる相対標準偏差から求められる定量下限域再現性基準及び定量上限域再現性基準に基づいた測定条件（濃度）によって、定量元素に適切な波長における各定量元素の

発光強度を測定した。検量線作成用試料を使用して空試験を上述の試験と平行して行った。検量線作成用の試料 1.000 g を上述のようにフッ化水素酸及び硝酸にて分解した後、定量元素の標準溶液をこれに加えた。分析成分添加量 500 μ g につき標準溶液添加量は 5.0 ml であった。得た各定量元素の発光強度と
 5 検量線用溶液中の量との関係線を作成し、検量線とした。試料溶液と空試験で得た発光強度と、検量線とから、各定量元素量を求め、試料中の定量元素含有量を次の式によって算出した。

$$E = \frac{A_1 - (A_2 - A_3)}{m} \times 100$$

ここに、E：定量元素の含有率 [% (m/m)]

10

A_1 ：試料溶液中の定量元素検出量 (g)

A_2 ：空試験液中の定量元素検出量 (g)

A_3 ：検量線作成用試料 1.000 g に含まれる定量元素量 (g)

m：試料はかり取り量 (g)

15

表 1

Nb中の不純物 (ppm)	Fe	Ni	Cr	Mo	Total
	6	8	3	3	20

(実施例 2 から 7、比較例 1 から 3)

20 ニッケル合金製の反応容器を 130℃において乾燥した後、実施例 1 と同様に
 して求めた水分含有率が表 2 の値の希釈塩および金属塩を使用して、実施例 1 と
 同様に還元を行った。その結果、表 2 に示すような不純物を含んだタンタル粉末
 が得られた。

ここで使用した希釈塩と金属塩を 200℃に加熱して発生した水の量も、カー
 25 ルフィッシャー法で測定した。この結果も表 2 に示す。

表 2

	希釈塩		金属塩		希釈塩と金属塩の 合計水分含有率 (質量%)	得られた金属粉 末中の不純物量 (ppm)	希釈塩と金属塩の 200°Cにおける 水分含有率 (質量%)
	種類	水分含有率 (質量%)	種類	水分含有率 (質量%)			
実施例2	塩化カリウム +フッ化カリウム	0.03	フッ化タンタルカリウム	0.02	0.05	13	0.03
実施例3	塩化カリウム +フッ化カリウム	0.1	フッ化ニオブカリウム	0.05	0.15	18	0.03
実施例4	塩化カリウム +フッ化カリウム	0.03	フッ化タンタルカリウム	0.02	0.05	14	0.08
実施例5	塩化カリウム +フッ化カリウム	0.1	フッ化ニオブカリウム	0.05	0.15	17	0.08
実施例6	塩化カリウム +フッ化カリウム	0.03	フッ化タンタルカリウム	0.02	0.05	16	0.13
実施例7	塩化カリウム +フッ化カリウム	0.1	フッ化ニオブカリウム	0.05	0.15	20	0.13
比較例1	塩化カリウム +フッ化カリウム	0.2	フッ化タンタルカリウム	0.05	0.25	58	0.03
比較例2	塩化カリウム +フッ化カリウム	0.2	フッ化タンタルカリウム	0.05	0.25	88	0.08
比較例3	塩化カリウム +フッ化カリウム	0.2	フッ化タンタルカリウム	0.05	0.25	110	0.13

表 1 より、実施例 1 で得られたニオブ粉末は、不純物量が少なく、コンデンサの陽極体に用いるのに十分な純度を有していた。

表 2 から、合計水分含有率が 0.2 質量%未満の希釈塩および金属塩を使用して得られた金属粉末は、純度が高いことが明らかである。また、200℃において発生する水分量が等しい試料どうしにおいても、600℃に昇温した場合に、発生した水分量、すなわち本発明における水分含有率が異なった。タンタル中に含まれる不純物の量は、600℃で発生した水の量から求めた水分含有率に相関し、200℃で発生した水の量から求めた水分含有率とは相関しないことがわかった。

したがって、従来行われていた 250℃以下の温度による乾燥では、十分に乾燥が行われない。その結果、金属塩および希釈塩の結晶内に残存していた水分と反応容器とが反応してしまう。よって、反応容器に由来する Fe、Ni、Cr、Mo 等の不純物が、得られたタンタルまたはニオブ粉末に、本願の方法による場合と比較して多く混入してしまうことがわかった。

産業上の利用可能性

本発明の金属塩および希釈塩の評価方法、並びに金属粉末の製造方法によれば、予め金属粉末の製造に適した金属塩および希釈塩を使用できる。従って、反応容器と水分との反応で生じる不純物の溶出・混入を最低限に抑え、安定に高純度の金属粉末を得ることができる。また、その金属粉末を原料にした多孔質焼結体は、漏れ電流が少なく、耐圧が高いといった優れた特性を有する電解コンデンサの陽極体として好適に用いることができ、工業的に有益である。

請 求 の 範 囲

1. タンタルまたはニオブを含有する金属塩を希釈塩中で還元して、タンタルまたはニオブを生成させる方法において、
5 前記金属塩と
前記希釈塩は、
その合計水分含有率が、該金属塩と該希釈塩とを600℃に加熱して発生した水の量からカールフィッシャー法で求めた場合、0.2質量%以下である
金属粉末の製造方法。
10
2. 前記希釈塩は、
フッ化カリウム
又はそれを含む混合物であり、
フッ化カリウム単独の水分含有率が、前記カールフィッシャー法で求めた場合、
15 0.15質量%以下である
請求項1記載の金属粉末の製造方法。
3. 前記希釈塩は、
塩化カリウム
20 又はそれを含む混合物であり、
塩化カリウム単独の水分含有率が、前記カールフィッシャー法で求めた場合、
0.05質量%以下である
請求項1記載の金属粉末の製造方法。
- 25 4. 前記金属塩はフッ化タンタルカリウムであり、その水分含有率が、前記カールフィッシャー法で求めた場合、0.1質量%以下である
請求項1に記載の金属粉末の製造方法。
5. 前記金属塩はフッ化ニオブカリウムであり、その水分含有率が、前記カー

ルフイッシャー法で求めた場合、0.1質量%以下である請求項1に記載の金属粉末の製造方法。

5 6. 請求項1に記載の製造方法で製造された金属粉末を用いる電解コンデンサ陽極体。

7. タンタルまたはニオブの製造に用いるタンタルまたはニオブを含有する金属塩を評価する方法であって、該金属塩を600℃以上に加熱して発生した水の量から、該金属塩の水分含有率を求める金属塩の評価方法。

10

8. タンタルまたはニオブの製造に用いる希釈塩を評価する方法であって、該希釈塩を600℃以上に加熱して発生した水の量から、該希釈塩の水分含有率を求める希釈塩の評価方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B22F9/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B22F9/20-9/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5234491 A (CABOT CORP.), 10 August, 1993 (10.08.93), Column 5, lines 6 to 37; column 7, lines 25 to 47; Claims & JP 5-508686 A & WO 91/18121 A	1-8
A	JP 4-329808 A (Showa Cabot Super Metal Kabushiki Kaisha), 18 November, 1992 (18.11.92), Claims (Family: none)	1-8
A	WO 95/32313 A1 (H.C. STARCK, INC.), 30 November, 1995 (30.11.95), Claims & JP 10-504603 A & US 5442978 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 January, 2004 (27.01.04)

Date of mailing of the international search report
10 February, 2004 (10.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/13879

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4149876 A (FANSTEEL INC.), 17 April, 1979 (17.04.79), Claims & JP 58-35564 B2 & GB 2022618 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F 9/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F 9/20- 9/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5234491 A (CABOT CORPORATION) 1993. 08. 10, 第5欄, 第6-37行, 第7欄, 第25-47行, 請求の範囲 & JP 5-508686 A & WO 91/18121 A1	1-8
A	JP 4-329808 A (昭和キャボットスーパーメタル株式会社) 1992. 11. 18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 01. 2004

国際調査報告の発送日

10. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 毅

4K

9154

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 95/32313 A1 (H.C. STARCK, INC.) 1995. 11.30, 請求の範囲 & JP 10-504603 A & US 5442978 A	1-8
A	US 4149876 A (FANSTEEL INC.) 1979.04.1 7, 請求の範囲 & JP 58-35564 B2 & GB 2022618 A	1-8